

61

Int. Cl.

C 09 j, 1/14

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.:

39 b7, 1/14

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 2 122 482

Aktenzeichen: P 21 22 482.8

Anmeldetag: 6. Mai 1971

Offenlegungstag: 25. November 1971

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

52

Datum:

11. Mai 1970

53

Land:

V. St. v. Amerika

31

Aktenzeichen:

36432

54

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von Polyurethanschaumgefügen durch Hochfrequenzerwärmung

61

Zusatz zu:

—

52

Ausscheidung aus:

—

71

Anmelder:

The Dow Chemical Co., Midland, Mich. (V. St. A.)

Vertreter gem. § 16 PatG:

Weickmann, F., Dipl.-Ing.; Weickmann, F. A., Dipl.-Ing.;
Weickmann, H., Dipl.-Ing.; Fincke, K., Dipl.-Phys. Dr.;
Huber, B., Dipl.-Chem.; Patentanwälte, 8000 München

72

Als Erfinder benannt.

Rubens, Louis Charles, Midland, Mich. (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DT 2122482

PATENTANWÄLTE

DIPL.-ING. F. WEICKMANN,

DIPL.-ING. H. WEICKMANN, DIPL.-PHYS. DR. K. FINCKE

DIPL.-ING. F. A. WEICKMANN, DIPL.-CHEM. B. HUBER

2122482

8 MÜNCHEN 86, DEN

POSTFACH 860 820

MÜHLSTRASSE 22, RUFNUMMER 48 39 21/22

CASE: 14,779-F

THE DOW CHEMICAL COMPANY

929 East Main Street, Midland, Michigan, U.S.A.

Verfahren zur Herstellung von Polyurethanschaumgefügen
durch Hochfrequenzerwärmung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Schaumgefügen durch Hochfrequenzerwärmung.

Die Suche nach einem verbesserten Verfahren zur Herstellung von Schaumgefügen wurde durch das wachsende wirtschaftliche Interesse für derartige Schaumgefüge angeregt, die für eine Vielzahl von Verwendungszwecken geeignet sind, wie z.B. für unfallverhütende Polsterungen in Automobilen, als Verpackungsmaterialien und als Polstermaterialien.

Die vorliegende Erfindung schafft daher ein Verfahren zur Herstellung eines Schaumgefüges aus aufschäumbaren thermoplastischen Teilchen, die ein Treibmittel, vermischt mit einem Polyurethanschaumvorläufer, der ein Schäumemittel enthält, enthalten, wobei der Polyurethanvorläufer exotherm unter Bildung einer flexiblen, offenzelligen Polyurethanschaummatrix reagiert und wobei die exotherm gebildete Wärme ungenügend ist, um eine wesentliche Ausdehnung bzw. ein wesentliches Aufschäumen der thermoplastischen Teilchen zu ermöglichen, dadurch gekennzeichnet, daß man den zusammengesetz-

109848/1749

ten Schaum während einer genügend langen Zeitdauer mit einer elektrischen Hochfrequenzenergie behandelt, um die thermoplastischen Teilchen aufzuschäumen bzw. zu expandieren.

Vorteilhafterweise verläuft dieses verbesserte Verfahren schnell, wobei normalerweise weniger als 60 Sekunden genügen und wobei 30 bis 45 Sekunden bevorzugt sind und bei dem das Maß der Erwärmung verlässlich geregelt werden kann, um ein Überhitzen zu vermeiden, das ein thermisches Zusammenbrechen der zellulären Körper, einer Zersetzung des Schaumes oder eine Zerstörung der äusseren Haut des Schaumgefüges hervorrufen könnte. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhält man Schaumgefüge mit verbesserten Eigenschaften, wie z.B. einem verbesserten Dämpfungsvermögen.

Die elektrische Hochfrequenzenergie (z.B. die dielektrische und durch Mikrowellen hervorgerufene Energie) kann gleichförmig in der Masse des Urethanschaums absorbiert werden, was eine sehr schnelle Erwärmung zur Folge hat. Diese Wärme wird leicht zu den in dem Schaum dispergierten aufschäumbaren Teilchen geleitet. Es ist nicht notwendig, daß die Teilchen selbst die Hochfrequenzenergie absorbieren, jedoch ergibt sich eine wirksamere Verwendung der vorhandenen RF- (Radio-Hochfrequenz-) Leistung (Radio Frequency), wenn Teilchen mit einem hohen Verlustfaktor verwendet werden.

In den Beispielen wird ein dielektrischer Ofen (Thermex 7 RB) mit einer Leistung von 7,5 kW bei 27,12 MHz verwendet. Von dem Hersteller wird angegeben, daß die maximale RF-Spannung an den 38 x 38 cm Elektroden 20 kV beträgt, wenn der Plattenabstand 6,35 cm beträgt. Diese Einrichtung kann ein Maximum von 107,5 Kilokalorien pro Minute auf ein Material abgeben, wenn dieses die gesamte Energie absorbieren könnte. Der Anteil dieser potentiellen Energie, die in nützliche Wärme überführt werden kann, hängt von dem Verlustfaktor des Dielektrikums und der Menge davon in dem Feld zwischen den Elektroden ab. Geringere Frequenzen bis hinab zu 6 MHz oder höhere Frequenzen (Mikrowellen 915 - 22 500 \pm 25 MHz) können eben-

falls verwendet werden.

Jedes thermoplastische Material, das unter dem Einfluß von Wärme ausgedehnt oder aufgeschäumt werden kann, kann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendet werden. Im allgemeinen werden thermoplastische Materialien hergestellt, die etwa 1 bis 15 Gew.-% oder eine Menge dieser Art eines Treibmittels enthalten, so daß der Thermoplast unter dem Einfluß der Wärme sich genügend erweicht oder schmilzt, was dazu führt, daß das Treibmittel das Ausdehnen des Teilchens zu einem zellförmigen Körper bewirkt.

Der Ausdruck "Treibmittel" umfasst diejenigen Materialien, die normalerweise für derartige Zwecke verwendet werden, wie z.B. Kohlendioxyd, Dichlordifluormethan oder ähnliche gemischte Halogenkohlenwasserstoffe, Pentan und andere ähnliche niedrigsiedende Kohlenwasserstoffe. Von dem Ausdruck "Treibmittel" sind ebenfalls Materialien umfasst, wie wärmeempfindliche, gasbildende Mittel (Flüssigkeiten oder Feststoffe), die bei der thermischen Zersetzung Gase, wie z.B. Stickstoff oder Kohlendioxyd, bilden.

Typische geeignete thermoplastische Materialien sind Polystyrol und Polymerisate oder Mischpolymerisate von anderen monovinylaromatischen Monomeren. Zusätzlich zu Styrol schließen aromatische Monomere, z.B. Vinyltoluol, α -Methylstyrol und tert.-Butylstyrol ein. Mischpolymerisate können aus den aromatischen Monomeren und einer Vielzahl von anderen mischpolymerisierbaren Monomeren, wie z.B. Acrylnitril, Alkylacrylaten und -methacrylaten und Hydroxyalkylacrylaten und -methacrylaten hergestellt werden. Vorteilhafterweise führen derartige Comonomere eine polare Gruppe in das Mischpolymerisat ein, das direkt die RF-Energie absorbiert und das Mischpolymerisat erhitzt. Thermoplastische Materialien, wie Polystyrol, absorbieren fast keine RF-Energie und das Aufschäumen hängt von der Wärme ab, die durch die Absorption von RF-Energie durch die Polyurethanmatrix geliefert wird, die eine Vielzahl von energieabsorbierenden Gruppen, wie Carbamat- (Urethan)- und

Allophanat-Gruppen aufweist.

In manchen Fällen ist es wünschenswert, thermoplastische Materialien zu verwenden, die einen größeren Widerstand gegenüber einer thermischen Verformung aufweisen. Diese Eigenschaft kann durch geringes Vernetzen der obengenannten Polymerisate oder Mischpolymerisate erzielt werden, indem man bei ihrer Herstellung Polyvinylmonomere, wie z.B. Divinylbenzol, verwendet. Eine Menge des Polyvinylmonomeren von 0,1 Gew.-% oder weniger ist ausreichend, um diesen Zweck zu erreichen. Hochvernetzte Polymerisate sollten vermieden werden, da diese Materialien nicht in der Lage sind, in bedeutendem Ausmaß aufgeschäumt zu werden. Ein größerer Widerstand gegenüber thermischer Verformung kann auch mit thermoplastischen Materialien, wie z.B. Poly-p-chlorstyrol, erzielt werden.

Andere thermoplastische Materialien können verwendet werden, wie z.B. Polymerisate und Mischpolymerisate von Methylmethacrylat, Vinylidenchlorid und Vinylchlorid; Ester und Äther, wie Celluloseacetat und Äthylcellulose; und Olefinpolymerisate und -mischpolymerisate, wie Polyäthyl, Polypropylen und chloriertes Polyäthyl.

Energieabsorbierende Materialien können auch getrennt zu dem thermoplastischen Material gegeben werden, so daß die Wärme direkt in oder auf der Oberfläche des Teilchens gebildet wird. Kleine Moleküle mit hohen Dipolmomenten, wie z.B. Benzonitril, sind sehr wirksam.

Die Polyurethanschaummatrix kann einer der Polyäther-Polyurethan-Schäume sein, die vorwiegend offenzellig sind, d.h. mindestens 50 % und vorzugsweise 80 % oder mehr offene Zellen aufweisen. Derartige Schäume werden durch Reaktion eines Polyisocyanats, z.B. Toluoldiisocyanat oder Polymethylenpolyphenylisocyanat, mit einem Polyätherpolyol, wie z.B. einem Propylenoxydaddukt eines aliphatischen Glykols, oder eines mehrwertigen Alkohols mit bis zu 8 Hydroxylgruppen pro Alkoholmolekül hergestellt. Bis zu 20 % des Propylenoxyds können teilweise

se durch ein anderes Oxyd, wie z.B. Äthylenoxyd oder Butylenoxyd, ersetzt werden. Das Polyätherpolyol besitzt vorzugsweise ein Hydroxyläquivalentgewicht von 500 bis 2000, jedoch können Polyole mit niedrigeren oder höheren Äquivalentgewichten verwendet werden. Zusätzlich zu dem Polyisocyanat und dem Polyol enthält der Polyurethanschäumvorläufer normalerweise andere Bestandteile, wie z.B. einen Katalysator, ein oberflächenaktives Mittel, Wasser oder ein flüchtiges Treibmittel. Das Polyisocyanat kann auch mit einem Teil des Polyols vorumgesetzt werden, so daß man ein Material erhält, das im allgemeinen als "Vorpolymerisat" bezeichnet wird. Übliche Treibmittel sind Pentan, Dichlordifluormethan und andere ähnliche gemischte Halogenkohlenwasserstoffe.

Das Polyisocyanat kann in einem Überschuß von etwa 0,9 bis 2 NCO-Gruppen pro Hydroxylgruppe verwendet werden. Häufig wird ein Überschuß an NCO-Gruppen in Kombination mit Wasser verwendet, um in situ Kohlendioxyd als Treibmittel zu bilden.

Zusammengesetzte Schäume werden im allgemeinen hergestellt, indem man die aufschäumbaren thermoplastischen Teilchen zu dem Polyätherpolyol und anderen Additiven (Katalysatoren, Treibmittel, oberflächenaktives Mittel etc.) gibt und dann das Polyisocyanat unter gutem Vermischen zusetzt. Die Mischung kann dann in eine Form oder auf ein sich bewegendes Förderband etc. gegossen und darauf zum Reagieren und Schäumen gebracht werden. Das Produkt wird dann zwischen die Elektroden des RF-Generators gebracht oder dadurch hindurchgeführt, um das Schäumen zu vervollständigen.

Die entstehende Dichte des zusammengesetzten Schaums kann weit in Abhängigkeit von der Wahl der Polyurethanreaktionsteilnehmer und der Mengen und der Verhältnisse der thermoplastischen Teilchen zu dem Polyurethanvorläufer gewählt werden. Es können Dichten von etwa 8 bis 80 g/l leicht hergestellt werden und die Volumenverhältnisse der Bestandteile des Schaumgefüges können sich von 40 bis 90 % an offenzelliger Polyurethanschäummatrix und entsprechend 60 bis 10 % aus-

gedehnten (aufgeschäumten) thermoplastischen cellulären Körpernerstrecken.

Die vorliegende Erfindung soll durch die folgenden Beispiele weiter erläutert werden. Alle Teile und Prozentteile sind, wenn nicht anders angegeben, auf das Gewicht bezogen.

B e i s p i e l 1

A) Ein flüssiger Urethanschaumvorläufer wurde aus 500 g eines Glycerin-polyoxypropylentriols (Molekulargewicht etwa 3000), 25 g Wasser, 3 g Zinn(II)-octoat, 5 g Triäthylendiamin (Dabco), 7 g eines Silikon/Glykol-Mischpolymerisats als oberflächenaktives Mittel und 285 g Toluoldiisocyanat (TDI) hergestellt.

Dieser Vorläufer reagiert schnell unter Bildung eines offenzelligen flexiblen Schaums geringer Dichte (etwa 26,4 g/l). Im Zentrum eines kubischen Blocks mit einer Seitenlänge von 30,5 cm (Volumen 28,3 Liter) aus dem Schaum kann die Temperatur während des Härtens 140°C erreichen.

B) Ein zusammengesetzter Schaum wurde hergestellt, indem man 250 g schwach vernetzte Polystyrolkugeln (0,69 - 1,00 mm Durchmesser (18 - 30 mesh), 0,055 % Divinylbenzol) vor der Zugabe des TDI zu der obengenannten Vorläuferformulierung gab. Die Mischung wurde in eine Kartonschachtel mit den Abmessungen 28 x 43 x 25 cm gegossen, worin man sie aufschäumen ließ. Der entstehende Schaum hatte eine Schüttdichte von 29,4 g/l. Die Temperatur im Zentrum des Schaums erreichte 130°C. Proben des Gefügekerns wurden analysiert und der Volumenanteil der expandierten Kugeln betrug 0,27 und der Volumenanteil des Urethanschaums betrug 0,73. Die Dichte der Kugeln selbst betrug 25 g/l, was einer Ausdehnung um das 40-fache des Volumens des anfänglichen festen Kugels darstellt. Diese Untersuchung zeigt, daß, wenn eine genügend dicke Probe geschäumt wird, die exotherm gebildete Wärme ausreicht, um das Polystyrolkugeln aufzuschäumen.

C) Wenn die gleiche Zusammensetzung, wie die in B) verwendete

109848/1749

in eine Aluminiumform gegossen wird, die aus 0,32 mm dicken Platten, die 5 cm voneinander entfernt sind, besteht, erreicht die Temperatur im Zentrum der Form lediglich 104°C und 1,27 cm im Inneren der Form trat eine geringfügige oder keine Ausdehnung der Polystyrolkugeln ein. Im Zentrum betrug der Volumenanteil der Polystyrolkugeln lediglich 0,12 (eine Dichte von 68,2 g/l), was einem Ausdehnungsverhältnis von lediglich 14,7, verglichen mit einem Verhältnis von 40, wie bei der Untersuchung B) bedeutet, und der Volumenanteil des Polyurethanschaums betrug 0,88. Die Kugeln waren in diesem Fall nicht vollständig aufgeschäumt.

D) Eine Probe mit den Abmessungen 7,6 x 20,3 x 5 cm des Schaums, der in C) hergestellt worden war, wurde zwischen die Elektroden (Elektrodenabstand 6,35 cm) eines dielektrischen Ofens (27 MHz 7,5 kV) gebracht. Die Höchstspannung bei diesem Abstand (38 x 38 cm Elektroden) betrug 20 kV. Nach einer Behandlungszeit von 1 Minute wurde der zusammengesetzte Schaum aus dem Ofen entnommen und wie oben analysiert, wobei sich folgende Ergebnisse ergaben:

Volumenteil der aufgeschäumten Polystyrolkugeln	0,22
Volumenteil Polyurethanschaum	0,78
Dichte der aufgeschäumten Kugeln	35,8 g/l

Verglichen mit der Untersuchung C) bewirkte die RF-Erwärmung ein wesentliches Aufschäumen der schäumbaren Polystyrolkugeln.

B e i s p i e l 2

Der gleiche flexible Urethanschaumvorläufer von Beispiel 1 wurde mit ähnlich schwach vernetzten aufschäumbaren Polystyrolkugeln im Gewichtsverhältnis von 76,75/23,25 kombiniert, und es wurde, wie bei der Untersuchung 1 C) angegeben, ein Schaumgefüge in einer Form hergestellt. Wie zuvor, betrug die maximale Temperatur während des Härtens im Zentrum lediglich 106°C und bewirkte hauptsächlich im Zentrum eine teil-

109848/1749

weise Aufschäumung der Kügelchen. Eine sehr geringe Aufschäumung erfolgte innerhalb einer 1,27 cm starken Schicht des Schaumes, der an die Form angrenzte.

Eine 1,27 cm dicke Schaumschicht wurde oben und unten abgeschnitten und der Mittelabschnitt wurde wie zuvor untersucht.

Volumenanteil der Polystyrolkügelchen	0,157
Dichte der Polystyrolkügelchen	66,9 g/l
Volumenanteil von Polyurethanschaum	0,843
Dichte des Polyurethanschaums	41,3 g/l

Probenstücke mit den Abmessungen 10 x 10 x 2,54 cm wurden zwischen die in einem Abstand von 6,65 cm angeordneten Elektroden des dielektrischen Ofens während 15, 30, 45 und 60 Sekunden eingebracht und wie oben angegeben untersucht und weiterhin auf die Druckfestigkeit bei verschiedenen prozentualen Biegungen untersucht.

Nr.	Zeit im RF-Feld (Sek.)	Volumenan- teil des Kügelchen- schaums	Volumenan- teil des flexiblen Urethans	Kügelchen- dichte (g/l)	Urethan- dichte (g/l)
1	0	0,157	0,843	66,9	41,3
2	15	0,168	0,832	59,8	40,2
3	30	0,177	0,823	56,2	39,8
4	45	0,260	0,740	37,1	43,0
5	60	0,092	0,908	114,7	38,6

Druckfestigkeit (kg/cm^2)
Biegung

Nr.	5 %	10 %	25 %	50 %	75 %
1	0,002	0,012	0,045	0,128	1,36
2	0,007	0,019	0,040	0,169	2,13
3	0,005	0,021	0,170	0,391	2,71
4	0,016	0,042	0,179	0,598	2,98
5	0,002	0,004	0,040	0,118	0,535

Diese Werte zeigen klar, daß die RF-Erwärmung eine zusätzliche Ausdehnung des festen Schaumbestandteils bewirkt, was zu einer gesteigerten Druckfestigkeit des Gefüges führt. Ein zu starkes Erhitzen kann jedoch (vgl. Probe 5) zu einer Zerstörung des Kügelchenschaumbestandteils führen. Die Temperatur in dem Gefüge in dem RF-Feld sollte bei polystyrolartigen Kügelchen 150°C nicht übersteigen.

Die Gesamtabmessungen der Proben veränderten sich während der RF-Erwärmungsuntersuchung nicht merklich.

B e i s p i e l 3

Ein Polyurethanschaumvorläufer wurde hergestellt, so daß er 67,7 % eines Triols mit einem Molekulargewicht von 3000 ähnlich dem in Beispiel 1 verwendeten, 0,68 % Silikon/Glykol-Mischpolymerisat, 0,27 % N-Äthylmorpholin, 0,033 % Triäthylen-diamin, 0,3 % Zinn(II)-octoat, 2,23 % Wasser und 28,77 % Toluoldiisocyanat (eine 80 : 20 Mischung der 2,4- bzw. 2,6-Isomeren) enthält. Dieser Vorläufer wird in einer kubischen Form mit einem Fassungsvermögen von 28,3 l zu einem flexiblen offenzelligen Schaum mit einer Dichte von 28,8 g/l aufgeschäumt. Die maximale Temperatur im Zentrum betrug 118°C.

Aufschäumbare Kügelchen wurden durch Suspensionspolymerisation aus Chlorstyrol (eine 70 / 30 Mischung der ortho- bzw. para-Isomeren) und 0,05 % Divinylbenzol und 6,8 % Isopentan als Treibmittel hergestellt. Eine Mischung von 25 % dieser Kügelchen und 75 % des obigen Vorläufers wurde ausgegossen und umgesetzt, so daß man eine 10 cm dicke Tafel aus einem zusammengesetzten Schaum erhielt. Die maximale Temperatur erreichte lediglich 93°C und die Chlorstyrolkügelchen waren nicht aufgeschäumt.

Daraufhin wurde das Schaumgefüge zwischen die in einem Abstand von 10,8cm angeordneten Elektroden des dielektrischen Ofens eingebracht, wobei sich die folgenden Ergebnisse ergaben:

Nr.	Zusammensetzung	Schaum- dichte (g/l)	Volumen- anteil Kügelchen- schaum	Druckbelastung bei 65 % (kg/cm ²)
1	reines Urethan	28,8	0	0,08
2	gehärtet - 75 % Urethan, 25 % Po- lychlorstyrol- Kügelchen	39,4	0,008 (feste Teilchen)	0,09
3	(2) nach 3 Minu- ten in dem RF- Feld	35,5	0,22	0,16

Die Polystyrolkügelchen dehnten sich von einer Dichte von 1200 g/l (fest) auf eine Dichte von 40,3 g/l aus, was einem Expansionsverhältnis von 29,7 entspricht. Die Druckbelastung stieg um einen Faktor von 18 an.

B e i s p i e l 4

Aufschäumbare Kügelchen mit einem Durchmesser von 1 mm wurden durch Suspensionspolymerisation der folgenden Mischung erhalten:

74,7 % o-Chlorstyrol
18,5 % β -Hydroxyäthylacrylat
0,05 % Divinylbenzol
6,65 % n-Pentan
0,1 % Benzoylperoxyd

25 Gew.-% dieser Kügelchen wurden mit 75 Gew.-% der in Beispiel 3 beschriebenen Urethanzusammensetzung vermischt. Die Mischung wurde dann gegossen und aufgeschäumt, so daß man eine 10 cm dicke Platte aus flexiblem offenzelligen Urethanschaum erhielt. Die Temperatur im Zentrum des Schaums erreichte während des Härtens 91°C. Es konnte kein Schäumen der dispergierten Teilchen aus expandierbarem Material in der Urethanmatrix festgestellt werden.

2,54 cm dicke Platten aus dem Schaum wurden zwischen die in einem Abstand von 2,54 cm angeordneten Elektroden des dielek-

109848/1749

trischen Ofens eingebracht und dort während 15 Sekunden behandelt.

Die sich bei dieser Untersuchung ergebenden Werte sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Nr.	Zusammensetzung	Schaumbehandlung	Dichte des Schaumgefüges (g/l)	Volumenanteil Kügelchen-schaum	Kügelchen-schaum (g/l)	Urethanschaum (g/l)
1	25 % Kügelchen 75 % Urethan	keine	38,1	0,009	1,200 (fest)	28,5
2	"	15 Sek. RF-Erwärmen	35,4	0,19	46,4	32,8

Die bei dieser Untersuchung verwendeten Kügelchen besitzen einen genügend hohen elektrischen Verlustfaktor, daß sie ohne Urethan in einem RF-Feld schnell erhitzt und aufgeschäumt werden. Unter den obigen Bedingungen dehnten sich die Kügelchen in der Schaummatrix um das 26-fache ihres Anfangsvolumens aus. Ähnliche Ergebnisse werden erzielt, wenn Styrol anstelle von o-Chlorstyrol verwendet wird oder wenn das B-Hydroxyäthylacrylat durch B-Cyanoäthylacrylat, Zitronensäureanhydrid oder Acrylnitril ersetzt wird.

Bei allen oben angegebenen Beispielen hatten die durch Erhitzen in dem dielektrischen Ofen hergestellten zusammengesetzten Schäume im allgemeinen eine glatte undurchbrochene Oberfläche (Haut). Wenn jedoch ähnliche zusammengesetzte Schäume mit teilweise ausgedehnten oder nicht-ausgedehnten Kügelchen der Wärme einer äusseren Wärmequelle (Öfen etc.) unterworfen wurden, dehnten sich die Kügelchen aus und diejenigen, die sich an oder angrenzend an der Oberfläche befanden, durchbrachen die Oberfläche, was zu einem "kieselartigen" Aussehen führt.

P a t e n t a n s p r ü c h e
=====

1. Verfahren zur Herstellung eines zusammengesetzten Schaumes aus ausdehnbaren thermoplastischen Teilchen, die ein Treibmittel enthalten und die mit einem Polyurethanschaumvorläufer vermischt sind, der ein Treibmittel enthält, wobei der Polyurethanvorläufer exotherm und unter Bildung einer flexiblen offenzelligen Polyurethanschaummatrix reagiert und wobei die exotherm gebildete Wärme nicht ausreicht, um eine wesentliche Ausdehnung oder Aufschäumung der thermoplastischen Teilchen zu bewirken, dadurch gekennzeichnet, daß man den zusammengesetzten Schaum während einer genügenden Zeitdauer mit einer elektrischen Hochfrequenzenergie behandelt, so daß die thermoplastischen Teilchen ausgedehnt bzw. aufgeschäumt werden.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyurethan aus einem Polyätherpolyol mit einem Hydroxyläquivalentgewicht von etwa 500 bis 2000 hergestellt wird.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das thermoplastische Material Polystyrol oder Polychlorstyrol ist.
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das thermoplastische Material schwach vernetzt ist, um dessen Widerstandsfähigkeit gegenüber thermischer Verformung zu erhöhen.
5. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das thermoplastische Material ein Mischpolymerisat eines vinylaromatischen Monomeren mit einem mischpolymerisierbaren Monomeren ist, das eine Gruppe aufweist, die Hochfrequenzenergie absorbiert.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)